Ueber

Pseudomorphosenbildung

von

Göthit, Limonit und Hämatit

von

Dr. Georg Keller.

Gekrönte Preisschrift.

1879

MÜNCHEN.
Kgl Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

Pseudomorphosenbildung

von

Göthit, Limonit und Hämatit

von

Dr. Georg Keller.

Gekrönte Preisschrift.

MÜNCHEN.
Kgl. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Seinem hochverehrten Lehrer

Professor Dr. Franz Ritter von Kobell

als geringes Zeichen seiner Dankbarkeit

gewidmet.

Die hohe philosophische Fakultät der Münchener Universität stellte für das Studienjahr 1876/77 folgende Preisaufgabe:

„Es wird gewünscht, durch chemische Versuche und die nöthigen Analysen darzuthun, in welcher Weise der Pyrit bei den vorkommenden Pseudomorphosen in Göthit und Limonit umgewandelt wurde und wie dergleichen von Hämatit und Limonit nach Calcit sich gebildet haben mögen."

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554610_0109

In seinem Lehrbuche der chemischen und physikalischen Geologie sagt Bischof bei der Besprechung über die Umwandlung des Eisenkieses in Eisenoxydhydrat folgendes*):

„Sehr häufig findet sich Eisenkies mit Beibehaltung der Form in Eisenoxydhydrat umgewandelt. Man findet diese Pseudomorphosen in den verschiedensten Gebirgsgesteinen. Die Umwandlung beginnt auf der Oberfläche der Krystalle und schreitet gleichmässig nach innen fort. Jene läuft bunt an und überzieht sich mit einer Rinde. Die Flächen sind jedoch meist glatt und eben, die Ecken und Kanten scharf. Oft sieht man noch einen Kern von Eisenkies in den Krystallen, je nachdem der Prozess mehr oder weniger vorgerückt ist. Sehr häufig findet sich keine Spur mehr von Eisenkies. Meist tritt die Veränderung des Eisenkieses erst dann ein, wenn die ihn enthaltende Gebirgsart der Verwitterung unterworfen ist.“

Ferner sagt derselbe**):

„Wenn die Umwandlung des Eisenkieses in Brauneisenstein durch die vorhergegangene Oxydation desselben bedingt

---

*) Gustav Bischof Lehrbuch der chem. u. physikal. Geologie in III. Bd. pag. 893.

**) Bischof Lehrbuch der chem. u. physikal. Geologie III. Bd. pag. 896.

ist, so fragt es sich, auf welche Weise die Schwefelsäure abgeschieden wird. Finden wir, wie nicht selten, den in Brauneisenstein umgewandelten Eisenkies in Kalklagern, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Schwefelsäure vom Kalk aufgenommen wurde, da kohlensaurer Kalk Eisenoxyd aus seinen Verbindungen mit Säuren niederschlägt."

Bischof spricht hier ausschliesslich von der Zersetzung des Eisenkieses in Kalklagern oder Gebirgsgesteinen, die kohlensauren Kalk als accessorischen Bestandtheil enthalten.

Wenn nun kohlensaurer Kalk in Kalklagern oder in Gesteinen, in denen kohlensaurer Kalk in grosser Menge accessorisch auftritt, das Agens gewesen ist, welches aus dem schwefelsauren Eisenoxyd, hervorgegangen aus der Verwitterung des Eisenkieses, das Eisenoxydhydrat herausgefällt und die Schwefelsäure fortgeführt hat, so liegt die Frage nahe, welche Agentien es waren, die dieselben Funktionen verrichtet haben in Gesteinen, in denen an manchen Orten gar kein kohlensaurer Kalk accessorisch auftritt, in denen aber dennoch diese Pseudomorphosen gefunden worden sind.

Ich setze also hier den Fall, dass an irgend einem Orte im Granit oder Glimmerschiefer solche Pseudomorphosen gefunden worden sind, und dass an eben diesem Orte oder in der ganzen Umgegend kein kohlensaurer Kalk accessorisch auftritt. Ich setze ferner den Fall, dass in eben diesen Gesteinen von kieselsaurem Kalk, der sich in diesen Gesteinen immer findet, nur Spuren vorhanden sind. Hier müssen demnach die kohlensauren Alkalien, Produkte der Verwitterung dieser Gesteine, die Agentien gewesen sein, die aus dem schwefelsauren Eisenoxyd, hervorgegangen aus der Oxydation

des Pyrites bei der Verwitterung des Muttergesteins, das Eisenoxydhydrat herausgefällt und die Schwefelsäure fortgeführt haben. In solchen Fällen hat der kohlensaure Kalk, welcher aus kieselsaurem Kalk nur dann entsteht, wenn das Gestein, in dem er auftritt, der Verwitterung anheimgefallen ist, indem bei gewöhnlicher Temperatur die Kohlensäure die Kieselsäure aus ihrer Verbindung mit Kalk austreibt, als Agens für schwefelsaures Eisenoxyd nur eine untergeordnete Rolle gespielt, während den Alkalien, von denen in diesen Gesteinen oft bis zu 5 Prozent enthalten sind, in dieser Hinsicht die Hauptrolle zugewiesen war.

Es fragt sich nun, wie sich Limonit $Fe_2 O_3 + Fe_2 (OH)_6$ und Göthit $Fe_2 O_3 + H_2 O$ nach Pyrit $Fe S_2$ gebildet haben. Zur Beantwortung dieser Frage ist es vor Allem nothwendig, die Eigenschaften des Pyrites näher in's Auge zu fassen.

Pyrit oxydirt sich schon beim blossen Liegen an der Luft ziemlich schnell. Er verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff zuerst in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure. Durch weitere Sauerstoffaufnahme geht das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd über.

Geht nun diese Oxydation des Pyrites beim Liegen an der Luft schon ziemlich rasch vor sich, so ist dieses um so mehr der Fall, wenn er mit sauerstoffhaltigem Wasser in Berührung kommt. Die Umwandlung beginnt an der Oberfläche der Krystalle und schreitet gleichmässig nach dem Innern vor. Jene läuft zuerst bunt an, wird dann braun und überzieht sich mit einer Rinde, wodurch die frühere Farbe und zum Theil auch der Glanz verdrängt werden. Die Flächen sind jedoch meist glatt und eben, die Ecken

und Kanten scharf, die gewöhnliche starke Streifung der Würfelflächen ist ebenfalls stets vorhanden. Bei dieser Umwandlung verschwindet der Schwefel des Eisenkieses und wird durch Sauerstoff und Wasser ersetzt.

Die Umwandlung des Pyrites in Pseudomorphosen von Limonit und Göthit darf natürlich nur an solchen Stellen des Erdinnern vor sich gehen, an denen sauerstoffhaltiges Wasser, das den Oxydationsprozess des Pyrites einleitet und zum Ende führt, kohlensaure Alkalien oder kohlensaure alkalische Erden, sei es kohlensauren Kalk oder kohlensaure Magnesia, in Lösung enthält. Ist das nicht der Fall, so wird das gebildete schwefelsaure Eisenoxyd aufgelöst und fortgeführt. Dass sich unter solchen Umständen keine Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat nach Pyrit bilden können, davon habe ich mich selbst überzeugt.

Weil sich Pyrit nur in sehr zerkleinertem Zustande sehr rasch oxydirt, so pulverte ich einen Theil eines Pyritkrystalles, der in Pentagon-Dodekaederform krystallisirt war, sehr fein; den andern Theil des Krystalles zerkleinerte ich so, dass man an manchen kleinen Stückchen mit der Lupe die Pentagon-Dodekaederform noch ziemlich deutlich unterscheiden konnte. Das Pulver sammt den Stückchen oder Körnchen brachte ich auf ein kleines Filter. Ich goss vier Wochen lang alle drei bis vier Tage destillirtes Wasser auf das Filter, um den Pyrit nach und nach zu oxydiren. Die kleinen Stückchen, welche anfangs messinggelb waren, liefen schon nach einem Tage an und wurden nach und nach bunt. Selbst das Pulver, das anfangs schwarz war, bekam eine schwarzglänzende Farbe. So oft ich aber nach einem Zwischenraum von drei oder vier

Tagen wieder Wasser nachgoss, trat die ursprüngliche messinggelbe Farbe des Pyrites wieder zu Tage.

Das Filtrat, welches ich innerhalb vier Wochen sorgfältig gesammelt hatte, untersuchte ich nun und erhielt mit Chlorbaryum einen bedeutenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und mit Ferrocyankalium einen bedeutenden Niederschlag von Berlinerblau. Das fortwährende Verschwinden der bunten Farbe und das immer sich wiederholende Hervortreten der früheren messinggelben Farbe des auf dem Filter befindlichen Pyrites beim jedesmaligen Aufgiessen von Wasser sowie die Niederschläge im Filtrate mit Chlorbaryum und Ferrocyankalium waren ein Beweis, dass sich aus Pyrit ziemlich viel schwefelsaures Eisenoxyd gebildet und dass sich dieses in dem frisch hinzugebrachten Wasser aufgelöst hatte.

Ich sah nun ein, dass man mit Wasser allein nicht im Stande ist, aus Pyrit Umwandlungspseudomorphosen von Göthit und Limonit zu erhalten, sondern dass hiezu noch andere Bedingungen erforderlich sind

Bischof spricht, wie schon früher erwähnt, die Vermuthung aus, dass es kohlensaurer Kalk gewesen ist, der bei der Bildung von Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat nach Pyrit aus dem schwefelsauren Eisenoxyd, hervorgegangen aus der Oxydation des Pyrites, das Eisenoxydhydrat herausgefällt und die Schwefelsäure fortgeführt hat. Dieser kohlensaure Kalk muss aber in Wasser gelöst zu dem schwefelsauren Eisenoxyd, das noch nicht gelöst sein durfte und in der Form des Pyrites vorhanden gewesen sein muss, geführt worden sein. Da nun einfach kohlensaurer Kalk in Wasser unlöslich ist, so muss dieser Kalk, der das Eisenoxydhydrat gefällt und

die Schwefelsäure fortgeführt hat, doppelt kohlensaurer Kalk gewesen sein, der in Wasser löslich ist. Ich stellte mir desshalb doppeltkohlensauren Kalk dar, indem ich in Wasser, in das ich einfach kohlensauren Kalk gebracht hatte, Kohlensäure leitete. Ich filtrirte nach längerem Einleiten von Kohlensäure den einfach kohlensauren Kalk ab und untersuchte das Filtrat auf doppelt kohlensauren Kalk. Mit Barytwasser erhielt sich in sehr geringer Menge des Filtrats einen Niederschlag, löslich in Salzsäure. In einem Reagensröhrchen kochte ich ein wenig von dem Filtrat und erhielt einen Niederschlag, löslich in Salzsäure. Ich mischte ferner ein wenig von dem Filtrate mit einigen Tropfen Salzsäure, neutralisirte hierauf mit Ammoniak, brachte dann oxalsaures Ammoniak hinzu und erhielt einen Niederschlag, unlöslich in Essigsäure. Folglich hatte ich im Filtrate doppelt-kohlensauren Kalk. Ich brachte nun ungefähr zehn Wochen lang, wöchentlich drei Mal, ein wenig von diesem doppelt-kohlensauren Kalk enthaltenden Wasser auf das Filter, das den Pyrit enthielt, und sammelte das Filtrat in ein Kölbchen. Die bunte Farbe verschwand nicht mehr, wie damals, als ich den Pyrit mit Wasser allein übergoss, sondern sie blieb ungefähr vier Wochen lang. Nach dieser Zeit ging sie in gelblich braun über.

Nach zehn Wochen untersuchte ich das Filtrat. Mit Chlorbaryum erhielt ich einen sehr bedeutenden Niederschlag, mit Ferrocyankalium aber nur eine sehr geringe blaue Färbung.

Die kleinen Stückchen Pyrit auf dem Filter hatten sich mit einer dünnen gelblich braunen Rinde von Eisenoxydhydrat überzogen, welche man leicht wegreiben konnte. Die

Krystallisation dieses Ueberzuges von Eisenoxydhydrat in der Form von Pentagon-Dodekaedern war jetzt mit der Lupe ebenso deutlich zu unterscheiden, als damals, als der Pyrit noch nicht oxydirt war. Die Ecken und Kanten waren scharf. Im Innern befand sich in den grösseren Stückchen noch ein Kern von Eisenkies.

Ich fand nach mehrmaligem Auswaschen mit Salzsäure und hierauf mit heissem Wasser im Filtrate 0,0478 Gramm Schwefelsäure und 0,3164 Gramm Eisenoxyd; oder in Prozenten ausgedrückt 13,12 Theile Schwefelsäure und 86,88 Theile Eisenoxyd.

Nach dem Auswaschen mit Salzsäure, welche den Pyrit fast gar nicht angreift, und Wasser trat wieder die messinggelbe Farbe des Pyrites zu Tage; ferner bemerkte ich, dass sich ein sehr grosser Theil des Pulvers aufgelöst hatte.

Um mich zu überzeugen, dass der gelblich braune Ueberzug wirklich Eisenoxydhydrat ist, nahm ich einige Stückchen, ehe ich noch mit Salzsäure behandelt hatte, vom Filter und zerrieb sie in einer Reibschale zu Pulver. Dieses trocknete ich zwischen Filtrirpapier, brachte es dann in ein ganz trockenes Reagensröhrchen. Ich erhitzte nun dieses und erhielt an seiner innern Wandung einen kleinen Beschlag von Wasser.

Obige Analysen und Versuche liefern also den Beweis, dass ich wirklich Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat nach Pyrit erhalten habe.

Wenn sich nun in der Natur solche Pseudomorphosen bilden sollen, so müssen wir annehmen, dass der Pyrit, sobald er sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt und durch

weitere Sauerstoffaufnahme zu schwefelsaurem Eisenoxyd, sich nur sehr langsam oxydirt und während dieses Prozesses nur mit sehr wenig Wasser in Berührung kommt, es müsste denn der Fall sein, dass das Wasser, in welchem der Pyrit sich oxydirt, eine hinreichende Menge von kohlensauren Alkalien oder kohlensauren alkalischen Erden in Lösung mit sich führt, um das Eisenoxyd vollständig zu fällen und die Schwefelsäure fortzuführen. Ist das nicht der Fall, so hat das Wasser die Eigenschaft, das gebildete schwefelsaure Eisenoxyd aufzulösen und fortzuführen. Dass sich dann keine Pseudomorphosen von Limonit und Göthit nach Pyrit mehr bilden können, bedarf keines weitern Beweises.

Daraus geht hervor, dass bei der Umsetzung des Pyrites in Truggestalten von Limonit und Göthit nur sehr wenig Wasser zugegen sein darf. Ferner kann diese Umwandlung nur an dem Orte oder an dem Punkte vor sich gehen, an dem der Pyrit sich befindet d. h. es darf von dem gebildeten schwefelsauren Salze Nichts oder nur unwesentliche Theile vom Wasser aufgelöst und fortgeführt werden.

Das schwefelsaure Salz, das aus der Oxydation des Pyrites entstanden ist, darf kein schwefelsaures Eisenoxydul sein, sondern muss schwefelsaures Eisenoxyd sein. Denn wäre es schwefelsaures Eisenoxydul, so würde beim Zusammentreffen von gelösten kohlensauren Salzen kohlensaures Eisenoxydul resultiren und kein Eisenoxydhydrat.

Es bleibt jetzt noch übrig darzuthun, ob aus Limonit Göthit sich gebildet oder ob der umgekehrte Fall stattgefunden hat. Hören wir, was Blum darüber sagt*):

*) Blum: Die Pseudomorphosen des Mineralreichs pag. 190.

„Der Göthit scheint in manchen Fällen die erste Stufe der Umwandlung zu bilden, der Brauneisenstein aber durch weiteres Vorschreiten derselben, durch Mehraufnahme von Wasser hervorgerufen worden zu sein. Uebrigens möchte auch manchmal der umgekehrte Fall vorkommen, denn zuweilen sieht man bei Pseudomorphosen, wie bei tropfsteinartigen Massen, das Aeussere mit den Merkmalen des Göthits versehen, während das Innere die Kennzeichen des Brauneisensteins trägt, so dass hier durch Verlust von Wasser jener aus diesem entstanden sein dürfte."

Nach Blum wären also beide Fälle möglich.

Man möge mir erlauben, hier etwas auszusprechen, was man nach meiner Ansicht nicht unberücksichtigt lassen darf.

Fügen wir zu der Formel des schwefelsauren Eisenoxydes die Formel von doppeltkohlensaurem Kalk hinzu, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Ca\begin{matrix}H\\CO_3\\CO_3\\H\end{matrix} = Fe_2(OH)_6 + 3\,CaSO_4 + 6\,CO_2$$

Ich habe es unterlassen zu dieser Gleichung die freie Schwefelsäure hinzuzufügen, die sich neben einem schwefelsauren Eisensatz immer bildet, wenn sich Pyrit oxydirt, weil ich glaube, dass deren Vorhandensein in obiger Gleichung von gar keinem Interesse ist.

Aus gleichem Grunde habe ich auch das Krystallwasser der betreffenden Salze nicht hinzugefügt.

Diesen Niederschlag von Eisenoxyd von der Formel $Fe_2(OH)_6$ erhält man, wenn man zu einem gelösten Eisenoxydsalze kohlensaure Alkalien oder alkalische Erden bringt.

Hier haben wir es nun mit schwefelsaurem Eisenoxyd zu thun. In gelöstem schwefelsauren Eisenoxyd erhält man mit kohlensauren Alkalien, sowohl in concentrirten als auch verdünnten Lösungen, einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, während man mit doppeltkohlensaurem Kalk nur in höchst verdünnten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat erhält.

Nach Bischof*) verliert Eisenoxydhydrat unter Wasser aufbewahrt nach langer Zeit allmählig sein Hydratwasser. Es muss daher dieser Niederschlag von der Formel $Fe_2 (OH)_6$, der sozusagen durch Digestion von gelösten kohlensauren Salzen auf noch ungelöstes schwefelsaures Eisenoxyd in der Form des Pyrites, also in Würfel- oder Pentagon-Dodekaederform, entstanden ist — denn anders sind solche Pseudomorphosenbildungen gar nicht möglich — unter Wasser allmählig drei Moleküle Krystallwasser verlieren und sich in Limonit umwandeln.

$$2\ Fe_2 (OH)_6 = [Fe_2 O_3 + Fe_2 (OH)_6] + 3\ H_2 O.$$

Der so gebildete Limonit hat unter Wasser nach und nach mehr Hydratwasser verloren und sich in Göthit umgewandelt.

$$2\ [Fe_2 O_3 + Fe_2 (OH)_6] = 4\ (Fe_2 H_2 O_4) + 2\ H_2 O.$$

Die Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit haben sich also von Aussen nach Innen in Göthit umgewandelt. Zuerst hat sich aus $Fe_2 (OH)_6$ Limonit gebildet. Da nun in der Erde der so gebildete Limonit immer mit Wasser in Berührung ist, so wird, je weiter das Wasser in das Innere der Limonitkrystalle eindringt, um so mehr Krystallwasser

*) Bischof Lehrbuch der chem. u. physikalischen Geologie III. Bd. pag. 884.

von dem eindringenden Wasser fortgeführt und um so mehr Limonit geht in Göthit über.

Bei der Beschreibung dieser Umwandlungspseudomorphosen macht Bischof folgende höchst interessante Bemerkung*):

„Ist das mittlere spec. Gewicht des Eisenkieses = 5,04, das des Brauneisenstein = 3,655, ist der Wassergehalt desselben = 14,71 Prozent: so findet sich, dass das Volumen des ersteren bei seiner Umwandlung in letzteren um 0,07 zunimmt. Erreicht aber der Brauneisenstein sein höchstes spec. Gewicht = 3,91: so bleibt das Volumen unverändert. Der pseudomorphe Brauneisenstein füllt also dann im eingeschlossenen Gestein genau den Raum des ursprünglichen Eisenkieses aus."

*) Bischof ibid. III. Bd. pag. 897.

Im Vorangegangenen haben wir die Bildung von Umwandlungspseudomorphosen beschrieben; jetzt liegt es uns ob, die Bildung von Verdrängungspseudomorphosen näher zu betrachten.

Es soll nämlich die Frage beantwortet werden, wie sich Pseudomorphosen von Hämatit $Fe_2 O_3$ und Limonit $Fe_2 O_3 + Fe_2 (OH)_6$ nach Calcit $Ca CO_3$ gebildet haben mögen.

Blum spricht bei der Beschreibung von Pseudomorphosen von Hämatit nach Calcit folgende Vermuthung aus*):

„Bemerkenswerth ist das häufige Vorkommen dieser Pseudomorphosen. Sollte dies in den chemischen Beziehungen, in welchen Eisenoxyd und kohlensaurer Kalk zu einander stehen, seinen Grund haben? Fuchs hat nämlich zuerst gezeigt, wie man in dem kohlensauren Kalke ein einfaches Mittel besitze, das Eisenoxyd aus der Auflösung in Salzsäure zu praecipitiren; und dies geht selbst bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl sehr langsam von Statten. Derselbe wendete auch kohlensauren Kalk in grossen Stücken zu diesem Zwecke an, wobei sich das Eisenoxyd so fest auf jene legte, dass es sich nur mit Mühe von demselben losmachen liess. Könnte nun diese Eigenschaft des Kalkes, das Eisenoxyd

*) Blum Pseudomorphosen des Mineralreichs pag. 286.

niederzuschlagen, nicht zur Bildung jener Pseudomorphosen beigetragen haben, zumal da beide so häufig in denselben Gängen gefunden werden? Wäre es nicht möglich, dass eindringende Tagewasser das Eisenoxyd aufgelöst hätten, diese dann über den Kalkspath hinweggelaufen seien, wobei jenes von diesem niedergeschlagen wurde? Man muss dabei immer im Auge behalten, dass ein solcher Prozess höchst langsam vor sich ging und den bedeutenden Zeitraum, den er zu seiner Vollendung bedurfte, auch, wenn man sich so ausdrücken darf, vor sich hatte; ein Umstand, auf den ich schon in der Einleitung hingewiesen habe, aber den man nicht genug berücksichtigen kann."

Dieser Vermuthung Blums gegenüber lässt sich der Einwurf erheben, dass nach Bischof Eisenoxyd in Wasser gar nicht löslich ist. Ferner wenn Blum sagt, dass aus Eisenchlorid in Berührung mit kohlensaurem Kalk Eisenoxyd gefällt wird, so folgt daraus nicht, dass auch Eisenoxyd gefällt wird, wenn Wasser, das Eisenoxyd in Lösung enthalten würde, mit Kalk zusammentrifft. Nach Blum würde freilich in solchen Fällen Eisenoxyd gefällt, Calciumoxyd und Kohlensäure müssten dann in Lösung gehen. Wir wissen aber, wie energisch an der Luft liegendes Calciumoxyd die Kohlensäure aus der Luft an sich zieht und sich mit derselben zu kohlensaurem Kalk verbindet. Um wie viel mehr ist dies aber der Fall, wenn Calciumoxyd und Kohlensäure sich in einem und demselben Wasser in Lösung befinden! Folglich kann säurefreies Eisenoxyd nicht die Eigenschaft haben, Kalkspath zu verdrängen und es können sich demnach auf

diese Weise keine Pseudomorphosen von Hämatit nach Calcit gebildet haben.

Wie können nun diese Pseudomorphosen entstanden sein, welche man in den verschiedensten Gebirgsformationen und in den verschiedensten Gebirgsgesteinen findet?

Wählen wir nun von den verschiedensten Gesteinen, die solche Pseudomorphosen bergen, nur ein Gestein heraus und zwar den Granit. In Bezug auf dieses Gestein wollen wir die verschiedensten Eisenverbindungen und Eisenerze, die im Granite auftreten, näher in's Auge fassen und sehen, ob sich keine Eisenverbindung oder kein Eisenerz findet, von dem jene Pseudomorphosenbildungen ausgegangen sein können.

Im Granit findet sich Eisenoxyd oft bis zu acht Prozent. Dieses Eisenoxyd ist darin nicht anders vorhanden als an Kieselsäure gebunden. Da nun nach Bischof kieselsaures Eisenoxyd in einer sehr grossen Menge Wassers löslich ist — dieses kann natürlich nur dann erst löslich werden, wenn der Granit verwittert — so könnte man sehr leicht auf den Gedanken kommen, dass es kieselsaures Eisenoxyd war, welches die Pseudomorphosenbildung von Hämatit nach Calcit veranlasst hat. Dies kann aber durchaus nicht der Fall sein, denn kieselsaures Eisenoxyd ist nicht im Stande Kalkspath zu zersetzen, weil Kieselsäure zu Eisenoxyd eine viel grössere Verwandtschaft hat als zu Calicumoxyd.

Dasselbe, was hier vom kieselsauren Eisenoxyd gesagt ist, gilt auch vom kieselsauren Eisenoxydul, welches neben kieselsaurem Eisenoxyd oft in bedeutender Menge, aber meistens in geringerer Menge als kieselsaures Eisenoxyd, im Granit vorkommt.

Neben diesen kieselsauren Eisensalzen findet sich im Granit auch sehr häufig, jedoch nur als accessorischer Bestandtheil, Magneteisenerz. Auch dieses kann jene Pseudomorphosenbildungen nicht veranlasst haben, weil es in Wasser unlöslich ist.

Ausser diesen vorhin erwähnten kieselsauren Eisenverbindungen und dem Magneteisenerz, welche, wie wir gesehen, durchaus nicht bei den Pseudomorphosenbildungen von Hämatit oder Limonit nach Calcit können betheiligt gewesen sein, finden wir im Granit von Eisenverbindungen, die darin accessorisch auftreten, nur noch Eisenkies. Dieses Mineral muss es gewesen sein, welches im Granit den Anlass zu jenen Pseudomorphosenbildungen gegeben hat.

Wenn der Granit zu verwittern beginnt, so kann auch der Eisenkies, der sich häufig in demselben findet, der Verwitterung nicht trotzen. Das Wasser, welches den der Verwitterung anheimfallenden Granit durchsickert, oxydirt, falls es sauerstoffhaltig ist, nach und nach den Eisenkies. Es bildet sich freie Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich im Wasser löst und welches gelöst, falls das Wasser noch mehr Sauerstoff in Lösung enthält, durch Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht. Dieses wird vom Wasser fortgeführt und wenn dieses mit schwefelsaurem Eisenoxyd geschwängerte Wasser mit Kalkspath in Berührung kommt, so ist Gelegenheit gegeben, solche Pseudomorphosen nach Calcit zu bilden. Es resultirt dann Eisenoxydhydrat in der Form von Calcit, ferner schwefelsaurer Kalk und Kohlensäure, welche vom Wasser aufgelöst und von demselben fortgeführt werden.

Diese Pseudomorphosen von Hämatit oder Limonit nach Calcit müssen sich auf diese Weise gebildet haben. Einen Beweis hiezu liefern die bei Bodenmais gefundenen Pseudomorphosen, die Blum beschreibt. Es sind dies Pseudomorphosen von Limonit nach Calcit*):

„In neuer Zeit hat man ausgezeichnete Krystalle von Brauneisenstein in Formen von Kalkspath auf der Magnetkies-Lagerstätte bei Bodenmais in Bayern gefunden.

Die Form, welche am häufigsten unter denselben erscheint, ist die, bei der die Flächen des stumpfen Rhomboeders (g) mit denen des Skalenoeders (r) und der sechsseitigen Säule verbunden sind. ($R^3 \infty R. - {}^1/_2 R$), wobei die der letzteren meistens vorherrschen; auch die einfache Modifikation der sechsseitigen Säule mit dem stumpfen Rhomboeder ($\infty R. - {}^1/_2 R$) kommt oft vor. Diese Krystalle zeigen sich auf verschiedenste Weise durcheinander gewachsen und gruppirt, so dass man sie auch manchmal mit den Seitenflächen verbunden und dabei an beiden Enden ausgebildet findet. Sie bestehen aus einer dünnen Rinde, die eine fein drusige, matte oder höchstens schimmernde Oberfläche, ziemlich ebene Flächen und scharfe Kanten und eine grünlich graue oder braune Farbe zeigt. Jene Rinde ist jedoch häufig wieder mit einem feinen Ueberzuge, vielleicht von dichtem Göthit, versehen, welcher röthlich braune Farbe, starken pechartigen Glanz und eine nierenförmige Oberfläche besitzt. Dieser Ueberzug, der sich leicht ablösen lässt, hat das Aussehen, als ob er geflossen wäre. Im Innern sind die Krystalle zum

*) Blum ibid. pag. 292.

Theil ganz hohl, und ihre Wanderungen erscheinen drusig und nierenförmig, zum Theil und am häufigsten zeigen sie sich mit einer röthlich- oder gelblichbraunen, porösen manchmal erdigen Masse von Brauneisenstein erfüllt. Auch diese Substanz hat sich bei der Umhüllung der Krystalle meistens in der Richtung der Blätterdurchgänge des Kalkspaths angesetzt, was man an dem Zusammenhang derselben erkennt; eine Erscheinung, die wahrscheinlich das Poröse hervorrief. Mitten in dieser innern Masse findet man zuweilen Eisenkies in Würfeln, auch scheinen feine Theilchen dieses Minerals mit jener gemengt zu sein, und selbst in der Rinde der Krystalle vorzukommen; wenigstens schied sich, bei Behandlung einer Probe von letzterem mit Salzsäure, ziemlich vie Eisenkies aus. Hierdurch wird man gleichsam zu Vermuthung gebracht, als ob dieser den Kalkspath zuerst umhüllt und verdrängt, dann aber eine theilweise Umwandlung zu Brauneisenstein erfahren habe, eine Umwandlung die noch nicht vollendet ist. Die Pseudomorphosen werden manchmal von einer ähnlichen Masse bedeckt, als wie die ist, welche sie in ihrem Innern umschliessen, auch findet man oft in dieser sowie auf der Oberfläche von jenen Eisenkies in Krystallen sitzen, die meisten Spuren einer ändernden äusseren Einwirkung tragen. Der Kalkspath ist gänzlich verschwunden und nicht das Geringste mehr von ihm zu sehen."

So Blum. Hier haben wir also einen deutlichen Beweis, dass jene Pseudomorphosenbildung vom Eisenkies ausgegangen ist, welcher aus dem Magnetkies entstanden war, indem sich dieser unter Abscheidung von Eisen in Eisenkies umgewandelt hatte. Dieser Eisenkies wurde zum Theil vom

Wasser zu Kalkspath geführt, welcher von demselben umhüllt wurde. Der Eisenkies oxydirte sich zum Theil nach und nach zu schwefelsaurem Eisenoxyd, welches vom Wasser gelöst und mit Kalkspath in engere Berührung gebracht wurde. Es resultirten dann Eisenoxydhydrat, welches die Stelle und den Raum des Kalkspathes ausfüllte, also Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat nach Kalkspath, ferner schwefelsaurer Kalk- und Kohlensäure, welche sich in Wasser auflösten und von demselben fortgeführt wurden.

Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich annehme, dass Blum noch schwefelsaures Eisenoxyd oder wenigstens doch Schwefelsäure gefunden hätte, wenn er jene von ihm beschriebene Masse statt mit Salzsäure mit Wasser ausgezogen hätte.

Diese Pseudomorphosenbildung habe ich mir durch ein Experiment klar bewiesen.

Ich stellte mir nämlich schwefelsaures Eisenoxyd dar, indem ich schwefelsaures Eisenoxydul in kochendem Wasser löste und die Lösung mit Salpetersäure oxydirte. Um nun alle überschüssige Säure zu entfernen, dampfte ich die Lösung bis zur Trockne ein, brachte dann zu dem Rückstand warmes Wasser und filtrirte. Das Filtrat prüfte ich sowohl auf Eisenoxyd als auch auf Schwefelsäure. Mit Chlorbaryum erhielt ich in einem kleinen Theile, welches ich von dem Filtrate weggenommen hatte, einen sehr bedeutenden Niederschlag; dessgleichen erhielt ich mit Ferrocyankalium, also einen beträchtlichen Niederschlag von Berlinerblau.

Ich brachte nun den übrigen Theil des Filtrats in ein Becherglas in dem sich ein Stück Kalkspath, ungefähr von

der Grösse eines Würfels befand. Ich liess nun das Glas, das ich mit Papier zugedeckt hatte, sammt Inhalt zwölf Wochen lang stehen. Zuweilen sah ich nach, ob das schwefelsaure Eisenoxyd auch auf den Kalkspath einwirke. Immer hafteten an dem Kalkspathe kleine Bläschen, die Nichts anderes sein konnten als Kohlensäure. Ich fand, dass der Kalkspath seinen Glanz und seine Farbe nach und nach verlor; er wurde trübe, matt und bräunlichgelb. Die Rinde von Braun-eisenstein wurde immer deutlicher und stärker Nach zwölf Wochen schüttete ich das schwefelsaure Eisenoxyd weg, nahm das Stückchen Kalkspath aus dem Glase, liess es trocken werden und untersuchte es näher. Mit der Lupe sah ich deutlich, dass die Oberfläche ziemlich uneben war und dass die Kanten nicht so scharf ausgeprägt waren wie beim Kalkspath. Ich zerschlug den Kalkspath in zwei Stückchen und fand, dass sich auf der Oberfläche eine dünne bräunlichgelbe Rinde gebildet hat, welche nichts Anderes sein konnte als Eisenoxydhydrat, während das Innere des Krystalles noch ganz wasserhell war.

Ein Stückchen von dem früheren Krystalle trocknete ich eine Zeit lang auf einem warmen Ofen. Die Farbe der Rinde war nach dem Trocknen braunroth. Ich zerschlug nun das Stückchen. Beim Zerschlagen sprangen einige kleine Splitterchen der braunrothen Rinde vom Kalkspath ab. Diese untersuchte ich mit der Lupe und fand, dass an zwei dieser braunrothen Splitterchen ganz deutlich das Rhomboeder zu erkennen war.

Es hatten sich also bei Einwirkung von schwefelsaurem Eisenoxyd auf Kalkspath Pseudomorphosen von Limonit nach

Calcit gebildet. Beim Trocknen auf dem Ofen verloren diese ihr Krystallwasser und ihre Farbe und wurden in Pseudomorphosen von Hämatit nach Calcit umgewandelt.

Solche Pseudomorphosen von Hämatit und Limonit nach Calcit, wie sie im Granit und bei Bodenmais gefunden wurden, müssen sich überall auf die vorhin beschriebene Weise gebildet haben, wo in Gesteinen Eisenkies und Kalkspath geborgen waren und wo diese Pseudomorphosen gefunden wurden. Natürlich dürfen wir dabei nicht ausser Acht lassen, dass die Gesteine, in denen jene Pseudomorphosen auftreten, zum Theil verwittert oder doch wenigstens der Verwitterung unterworfen sind. Dies muss der Fall sein, denn sonst würde dem Eisenkies, als zufälliges Gemengtheil der betreffenden Gesteine, nicht Gelegenheit geboten werden, sich zu oxydiren und es könnten sich daher jene Pseudomorphosen nicht bilden.

Was vom Schwefelkies als Quelle jener Pseudomorphosenbildungen gilt, gilt auch von andern Mineralien, die aus Eisen und Schwefel bestehen. Ich meine hier speziell den Graueisenkies, auch Markasit oder Strahlkies genannt, sowie den Magnetkies. Diese können ebensogut wie der Eisenkies der Ursprung solcher Pseudomorphosenbildungen gewesen sein, vorausgesetzt, dass sie mit den sie bergenden Gesteinen verwitterten und dass sich in diesen Gesteinen noch Kalkspath befand.

Ferner dürfen wir nicht aus dem Auge lassen, dass sich in diesen Fällen Pseudomorphosen von Hämatit aus denen von Limonit nach Calcit gebildet haben. Wissen wir doch, wie wir schon früher zu erwähnen Gelegenheit hatten, dass

bei Einwirkung von kohlensauren Alkalien oder alkalische Erden auf Eisenoxydsalze immer Eisenoxydhydrat von der Formel $Fe_2 (OH)_6$ gefällt wird.

Hier haben wir es speziell mit der Einwirkung von schwefelsaurem Eisenoxyd auf Kalkspath zu thun. Dabei wird Eisenoxydhydrat von der Formel $Fe_2 (OH)_6$ und in der Form von Kalkspath gefällt. Dieses Eisenoxydhydrat von der Formel $Fe_2 (OH)_6$ verliert nach und nach einen Theil seines Krystallwassers und geht in Pseudomorphosen von Limonit nach Calcit über.

$$2 [Fe_2 (OH)_6] = [Fe_2 O_3 + Fe_2 (OH)_6] + 3 H_2 O.$$

Diese Pseudomorphosen verlieren unter Wasser vollends ihr Hydratwasser und gehen in Pseudomorphosen von Hämatit nach Calcit über

$$[Fe_2 O_3 + Fe_2 (OH)_6] = 2 Fe_2 O_3 + 3 H_2 O.$$

Einen Beweis zu dieser Behauptung liefern die von Blum beschriebenen Pseudomorphosen von Eisenoxyd oder Hämatit nach Göthit sowie folgende Worte Bischofs*):

Folgende Erscheinungen zeigen, dass das Hydratwasser aus dem Eisenoxydhydrat schon in gewöhnlicher Temperatur fortgeführt werden kann. R. Mallet fand, dass der durch Luft und Wasser auf Eisen erzeugte Rost, welcher Brauneisenstein mit mehr oder weniger Eisenspath ist, sein Wasser verliert und sich in Rotheisenstein oder wasserfreies Eisenoxyd umwandelt, wenn er recht alt wird. In Apotheken hat sich ergeben, dass Eisenoxydhydrat, unter Wasser aufbewahrt, nach langer Zeit sein Hydratwasser verliert."

*) Bischof Lehrbuch der chem. und physikal. Geologie III. Bd. pag. 884.

Hier, bei der Pseudomorphosenbildung von Limonit und Hämatit nach Calcit, liegt der umgekehrte Fall vor, wie bei der Pseudomorphosenbildung von Limonit und Göthit nach Pyrit. Dort wurde vom Wasser zu noch ungelöstem schwefelsaurem Eisenoxyd, das noch in der Form des Pyrites vorhanden sein musste, hauptsächlich gelöster doppelt kohlensaurer Kalk geführt; hier wurde vom Wasser gelöstes schwefelsaures Eisenoxyd zu in Wasser unlöslichem Calcit geführt: in beiden Fällen resultirten Eisenoxydhydrat, aber in verschiedenen Formen und daher als verschiedene Pseudomorphosen. Hier resultirten Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat oder von Limonit nach Calcit und dadurch dass diese Pseudomorphosen von Limonit ihres Krystallwassers vollständig verlustig gingen, solche von Eisenoxyd oder von Hämatit nach Calcit oder Verdrängungspseudomorphosen, dort resultirten Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat oder von Göthit und Limonit nach Pyrit oder Umwandlungspseudomorphosen.